

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-092285

(43)Date of publication of application : 04.04.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 08-127274

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.1996

(72)Inventor : MURATA TOSHIHIDE
MIFUJI YASUHIKO
HASEGAWA MASAKI
ITO SHUJI
TOYOGUCHI YOSHINORI

(30)Priority

Priority

07128076

Priority

26.05.1995

Priority

JP

07178781

14.07.1995

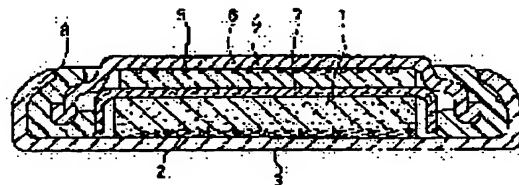
JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery with low price, high energy density, and long cycle life by using a specific compound obtained by replacing part of nickel of LiNiO_2 with other element as a positive active material.

SOLUTION: A nonaqueous electrolyte secondary battery has a positive electrode, a negative electrode capable of reversely absorbing/releasing lithium, and a nonaqueous electrolyte. The positive electrode contains a compound represented by $\text{LiX Ni}_{1-Y} \text{MY O}_2 + \text{Z}$. In the formula, M is at least one element selected from the group comprising Mg, Ca, Sr, and Ba, X is $0.05 \cdot X \cdot 1.1$, Y is $0.01 < Y < 0.3$, and Z is $-0.3 \cdot Z \cdot 0.1$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.06.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3260282

[Date of registration] 14.12.2001

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	10/40			10/40
				C
				Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-127274	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成8年(1996)5月22日	(72) 発明者	村田 年秀 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-128076	(72) 発明者	美藤 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)5月26日	(72) 発明者	長谷川 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平7-178781		
(32) 優先日	平7(1995)7月14日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 LiNiO_2 を正極活物質とする電池の高温作動時の特性劣化を抑制し、低コストで高エネルギー密度を有し、かつサイクル特性の優れた非水電解質リチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解質リチウム二次電池の正極活物質材料として、 NiO_2 のニッケルの一部を他の元素で置換した化合物、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$ (M は Mg , Ca , Sr , および Ba からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.05 \leq X \leq 1.1$, $0.01 \leq Y \leq 0.3$, $-0.3 \leq Z \leq 0.1$)、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$ (M は Al および Cr からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.05 \leq X \leq 1.1$, $0.003 \leq Y < 0.1$, $-0.3 \leq Z \leq 0.1$)、または式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Al}_a\text{B}_b\text{C}_c\text{M}_d)_y\text{O}_{2+z}$ (ただし、 $0.05 \leq X \leq 1.1$, $0.01 \leq Y \leq 0.3$, $-0.3 \leq z \leq 0.1$, $(a+b+c+d) \leq 1$ であり、 a , b , c および d は3種以上が同時に0とならない。) で表される化合物を用いる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、リチウムを可逆的に吸蔵・放出することのできる負極、および非水電解質を具備し、前記正極が式 $Li_xNi_{1-y}M_yO_{2+z}$ (M は Mg , Ca , Sr , および Ba からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.05 \leq X \leq 1.1$, $0.01 \leq Y \leq 0.3$, $-0.3 \leq Z \leq 0.1$) で表される化合物を含むことを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

【請求項2】 正極、リチウムを可逆的に吸蔵・放出することのできる負極、および非水電解質を具備し、前記正極が式 $Li_xNi_{1-y}M_yO_{2+z}$ (M は Al および Cr からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.05 \leq X \leq 1.1$, $0.003 \leq Y < 0.1$, $-0.3 \leq Z \leq 0.1$) で表される化合物を含むことを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

【請求項3】 正極、リチウムを可逆的に吸蔵・放出することのできる負極、および非水電解質を具備し、前記正極が、式 $Li_xNi_{1-y}(Al_aBbCcMgd)_yO_{2+z}$ (ただし、 $0.05 \leq X \leq 1.1$, $0.01 \leq Y \leq 0.3$, $-0.3 \leq z \leq 0.1$, $(a+b+c+d) \leq 1$ であり、 a , b , c および d は3種以上が同時に0とならない。) で表される化合物を含むことを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質リチウム二次電池、特にその正極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が得られ、コードレス機器の駆動用電源としての期待が大きく、盛んに研究が行われている。これまで非水電解質二次電池の正極活物質として、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が提案されている。これらの化合物は、層状もしくはトンネル構造を有し、リチウムイオンが入り出できる結晶構造を持っている。特に、 $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ は4V級の非水電解質リチウム二次電池用正極活物質として注目されている。

【0003】 これらの中で $LiCoO_2$ は、整った層状構造を有しており、高電圧、高容量が得られるため実用化が進められている。しかし、コバルトが高価な元素であり、高コストとなってしまうことや、世界情勢の変化による供給不足、価格の高騰等の原料の供給面での不安も考えられる。そこで、比較的低コストであり、なおかつ $LiCoO_2$ を上回る高容量の得られる $LiNiO_2$ が注目され、実用化に向けた研究開発が盛んに行われている。 $LiNiO_2$ は、 $LiCoO_2$ と同様の組成、構造を有しており、高容量、高電圧のリチウム二次電池用正極

2

活物質として期待される材料である。そして、これまでの研究開発で合成方法に改良が加えられ、高容量な材料を容易に得ることが可能になった。

【0004】 このように $LiNiO_2$ は、初期容量については $LiCoO_2$ を上回る高容量を得られるようになったが、他の諸特性にはまだ課題が残されている。特に、大きな容量を得るために、深い深度で充放電を行った場合、充電時に格子定数の大幅な減少が起こり、結晶格子体積の激しい収縮が起こる。その結果、活物質粒子の割れ等が生じ、集電不良となり、容量低下の原因となる。また、大幅な結晶格子の変化が起こるため、結晶構造的にも乱れが生じ、活物質自身の容量の劣化を引き起こすことになる。すなわち、充電時に多量のリチウムイオンが結晶中から抜き取られた際に、結晶格子が不安定になってイオンの再配列が起こり、層状構造の乱れが生じ、リチウムイオンの拡散が妨げられ特性が劣化すると考えられる。従って、 $LiNiO_2$ のリチウム二次電池の正極活物質としての特性は、初期容量は非常に優れているが、サイクル特性が好ましくない。充電深度を浅くして小さな容量で充放電を繰り返した場合には、サイクル劣化を抑制することができる。しかし、 $LiCoO_2$ を上回る高容量の正極活物質として用いる場合には、その結晶構造を制御し、深い深度での充電時に起こる結晶格子の収縮やイオン配列の乱れを抑制する必要がある。

【0005】 このような結晶構造の制御の方法として、ニッケルの一部を他元素で置換する方法がある。これまでに、ソリッド ステイト アイオニクス53-56 (1992年) 第370頁から第375頁 (Solid State Ionics 53-56 (1992) 370-375) に記載されているようなニッケルの一部を Co で置換したものなど、 Ni の一部を他の元素で置換することによりサイクル特性などの改善をはかった研究例が報告されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、 $LiNiO_2$ は、上述のサイクル特性以外にも高率での充放電特性や高温でのサイクル特性などの点で十分な性能が得られていない。また、 Ni の一部を Co などで置換した場合にも、常温でのサイクル性は改善されているが、高温でのサイクル特性は不十分である。コードレス機器の電源として用いた場合、用途によっては急速充電や大電流を取り出すことが必要となり、高率での充放電特性が悪く、高率の充放電で容量が低下するのは、実用上大きな問題である。また、リチウム二次電池は、大電流を取り出すことにより電池内部の温度が上昇するため、高温時の特性が良くないと、高率放電直後に充電できないなど、使用条件に制約が加わる。そのため、高温時の特性劣化を抑えることも重要である。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、正極、リチウ

3

ムを可逆的に吸蔵・放出することのできる負極、および非水電解質を具備する非水電解質リチウム二次電池において、正極活物質として LiNiO_2 のニッケルの一部を他の元素で置換した、特定の化合物を用いることにより、高率充放電特性や高温での充放電特性を大幅に改善できることを見いだしたことに基づくものである。

【0008】すなわち、本発明の非水電解質リチウム二次電池は、正極活物質として、 LiNiO_2 のニッケルの一部を他の元素で置換した化合物、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$ (M は Mg , Ca , Sr , および Ba からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.05 \leq X \leq 1.1$, $0.01 \leq Y \leq 0.3$, $-0.3 \leq Z \leq 0.1$)、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$ (M は Al および Cr からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.05 \leq X \leq 1.1$, $0.003 \leq Y < 0.1$, $-0.3 \leq Z \leq 0.1$)、または式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Al}_a\text{B}_b\text{Co}_c\text{M}_d)_y\text{O}_{2+z}$ (ただし、 $0.05 \leq X \leq 1.1$, $0.01 \leq Y \leq 0.3$, $-0.3 \leq z \leq 0.1$, $(a+b+c+d) \leq 1$ であり、 a , b , c および d は3種以上が同時に0とならない。)で表される化合物を含む正極を備えるものである。

【0009】本発明者らは、 LiNiO_2 のニッケルの一部を、2価のイオンとなるアルカリ土類金属である Mg , Ca , Sr , および Ba より選ばれる元素で置換することにより、結晶骨格が安定化されサイクル特性が改善されるだけでなく、高率充放電特性についても大幅に改善できることを見いだした。さらに、3価のイオンについて詳細に検討したところ、 Al や第一系列の遷移元素の一つである Cr を用いた場合でも、少量であれば高率充放電特性も改善されることを見いだした。従って、 Mg , Ca , Sr , Ba もしくは少量の Al , Cr を LiNiO_2 の結晶構造中に導入することにより、高容量でサイクル特性が優れており、なおかつ高率充放電特性を大幅に改善することができる。さらに、高温での特性について検討した結果、上記元素で置換した化合物、さらには、置換元素として Al と Mg を組み合わせで用いたもので、大きな効果を得ることができた。そこで、 Al , Mg 以外の元素との組合せについても検討し、 Al , Mg , B , Co の4種類の元素を組み合わせることにより、同様に各々の元素単一で用いるよりも大きな効果が得られることがわかった。

【0010】高温における充放電時の特性劣化は、活物質の化学的な反応性が大きく影響していると考えられる。前記の元素が結晶構造中に入ることにより、特に化学的に活性となる4V以上の電位の深い充電時の反応性が低下し、電解液との反応などが抑制される。その結果、高温で充放電を行った場合の特性劣化が抑制されることが考えられる。以上に示した元素を置換元素に用いることにより、 LiNiO_2 では大きな効果が得られる。一方、 LiNiO_2 と同様の結晶構造をとる LiCoO_2 に

4

おいては、前記の元素による置換では好ましい効果は得られない。 LiCoO_2 においても、結晶構造中に他の元素を導入することによる初期容量やサイクル特性、高率充放電特性等の特性改善の検討がなされ、効果が得られている。しかし、 LiNiO_2 の場合ほど大きな効果は得られない。また、高温では逆に他元素の導入により特性が劣化してしまう。これは、元素置換を行わない場合の各々の合成条件の違い(LiNiO_2 は合成条件により生成物の特性が大きく異なり条件の管理が重要であるが、 LiCoO_2 では比較的容易に合成でき、安定した特性が得られる)や種々の特性の違いからも推察されるように、 LiNiO_2 と LiCoO_2 では結晶の安定性や化学的な特性などが異なり、他元素導入による効果も異なるためであると考えられる。すなわち、上記元素置換による効果は LiNiO_2 に特有のものである。ニッケルとこれの一部を置換する元素の価数が異なる場合は、ニッケルの価数変化および/または上記Zの範囲で酸素量が変わることによって価数のバランスがとられる。また、酸素量は焼成雰囲気その他、出発原料や焼成温度によっても変化する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例により詳細に説明する。本発明は、これら実施例に限定されるものではないことはいうまではない。

【0012】

【実施例】

《実施例1》 LiNiO_2 のニッケルの一部を置換する元素として Mg , Ca , Sr , Ba を用いた場合について説明する。 Mg を用いた場合は、 LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を原料とし、酸素気流中において、700℃で焼成した。原料の混合比は、 $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Ni})$ のモル比を1.05のリチウム過剰とし、 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ni})$ のモル比が0.005、0.01、0.1、0.2、0.3、0.35となるようにした。同様に、 Ca を用いる場合には $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 Ba を用いる場合には $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 Sr を用いる場合には $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ をそれぞれ出発原料として活物質を合成した。また、前記硝酸塩の代わりにそれぞれ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 等の水酸化物を用いても同様に活物質を合成することができる。

【0013】合成した試料のX線回折測定を行ったところ、ジョイント コミティー オンパウダー ディフракション スタンダーズ (Joint committee on powder diffraction standards, 以下JCPDSで表す。)の9-0063に登録されたパターンと類似しており、それと同様の結晶構造であることが解った。また、面指数(104)で示されるピークに対する面指数(003)で示されるピークの強度比は、いずれも1.25以上であった。 LiNiO_2 は、六方晶の層状構造を取り、酸

5

素の層にリチウム層とニッケル層が交互に挟まれた構造である。リチウムとニッケルが入れ替わり、構造に乱れが生じると、このピーク強度比は減少する。このピーク強度比が1.2以下になると、ニッケルによりリチウムイオンの拡散が妨げられるため、特性の低下が起こる。本実施例の場合には、前記ピーク強度比は1.25以上と好ましい値である。

【0014】次に、正極を作製した。正極の作製はまず、活物質と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤としてのポリ4フッ化エチレン樹脂を重量比で7:2:1となるように混合し、十分に乾燥したものを正極合剤とした。この正極合剤0.15gを2トン/cm²で直径17.5mmのペレット状に加圧成型し正極とした。以上のように作製した電極を用いて製造した電池の断面図を図1に示す。正極1は金属製ケース3の中央に配置された集電体2に圧着されている。この正極1上に、セパレータとしての多孔性ポリプロピレンフィルム7が配されている。負極4は、厚さ0.8mm、直径17.5mmのリチウム板からなり、これはポリプロピレン製ガasket 8及び負極集電体5を付けた封口板6に圧着されている。非水電解質として、1mol/lの過塩素酸*

6

*リチウムを溶解したプロピレンカーボネートを用いた。これをセパレータ7上、正極1上及び負極4上加えた後、電池を封口した。

【0015】以上の様にして作製した電池について、電圧範囲3.0V~4.3Vの電圧規制として、0.5mA/cm²の電流密度で充放電試験を行った。初期放電容量と20サイクル目の放電容量を測定し、20サイクル目の放電容量の初期放電容量に対する割合、容量維持率を求めた。また、21サイクル目に電流密度を2.5mA/cm²として放電容量を測定し、20サイクル目の容量に対する割合、容量維持率を求めた。これらを表1に示す。表に示した値は、各試料につき10個の電池の平均値であり、以下の実施例および比較例においても同様とする。なお、表1において、容量維持率(1)は、電流密度0.5mA/cm²における20サイクル目の容量維持率を表し、容量維持率(2)は21サイクル目の電流密度2.5mA/cm²における容量の20サイクル目容量に対する維持率を示す(以下の表においても同じ。)

【0016】

【表1】

M		M/(Ni+M)の比 (M:Mg, Ca, Sr, Ba)					
		0.005	0.01	0.10	0.20	0.30	0.35
Mg	初期容量 (mAh)	20.7	20.4	19.9	19.3	19.0	15.1
	容量維持率 (1)	92%	96%	98%	98%	97%	95%
	容量維持率 (2)	89%	93%	95%	96%	97%	97%
Ca	初期容量 (mAh)	20.7	20.3	19.8	19.3	19.0	15.1
	容量維持率 (1)	92%	96%	98%	98%	97%	94%
	容量維持率 (2)	88%	92%	94%	96%	97%	97%
Sr	初期容量 (mAh)	20.6	20.2	19.6	19.1	18.8	15.0
	容量維持率 (1)	92%	96%	98%	97%	96%	95%
	容量維持率 (2)	88%	92%	94%	95%	96%	96%
Ba	初期容量 (mAh)	20.6	20.1	19.6	19.0	18.7	15.0
	容量維持率 (1)	92%	96%	97%	97%	96%	94%
	容量維持率 (2)	88%	92%	94%	95%	95%	95%

【0017】《実施例2》ニッケルの一部を置換する元素にAl, Crを用いた場合について説明する。置換元素にAlを用いた場合は、LiNO₃、Ni(OH)₂、およびAl(NO₃)₃を原料とし、酸素気流中において、700℃で焼成した。原料の混合比は、Li/(Al+Ni)のモル比を1.05のリチウム過剰とし、Al/(Al+Ni)のモル比が0.002、0.00

3、0.05、0.09、0.095となるようにした。同様に、Crを用いる場合には出発原料としてCr(NO₃)₃を用いて活物質を合成した。また、前記硝酸塩の代わりにそれぞれAl(OH)₃、Cr(OH)₃等の水酸化物を用いても同様に活物質を合成することができる。合成したLiNiO₂のX線回折測定を行ったところ、JCPDSの9-0063に登録されたパターン

と類似しており、それと同様の結晶構造であることが解った。また、面指数(104)で示されるピークに対する面指数(003)で示されるピークの強度比は、いずれも1.25以上であった。次に、実施例1と同様の方*

*法で電池を作製し、同じ条件で充放電試験を行った。その結果を表2に示す。

【0018】

【表2】

M		M/(Ni+M)モル比 (M:Al, Cr)				
		0.002	0.003	0.05	0.09	0.095
Al	初期容量(mAh)	20.9	20.8	20.3	20.1	20.1
	容量維持率(1)	92%	96%	97%	97%	97%
	容量維持率(2)	89%	95%	96%	95%	94%
Cr	初期容量(mAh)	21.0	20.9	20.6	20.5	20.5
	容量維持率(1)	92%	95%	96%	96%	96%
	容量維持率(2)	88%	94%	95%	94%	93%

【0019】以上の実施例1、2、および後述の比較例1、2の比較から次のことが明かである。表1、2に示すように、Mg, Ca, Ba, Srを $0.01 \leq Y \leq 0.3$ の範囲で、またAl, Crを $0.003 \leq Y < 0.1$ の範囲でそれぞれ用いることにより、表10に示したLiNiO₂と比較してサイクル特性および高率充放電特性が改善される。また、比較例2の表11からわかるように、Al, Crを用いた場合、 $Y \geq 0.1$ ではサイクル特性は改善されるが、高率充放電特性についてはLiNiO₂と比較し大きな改善は得られない。従って、Al, Crを用いる場合には $Y < 0.1$ でなければ※

※ならない。

【0020】〈実施例3〉次に実施例1の化合物の高温での特性について説明する。合成した正極活物質、および評価に用いた電池は実施例1と同様である。電圧範囲3.0V~4.3Vの電圧規制とし、0.5mA/cm²の電流密度で充放電を行った場合の初期放電容量と20サイクル目の容量維持率を、25℃および60℃のそれぞれの温度で評価した結果を表3~6に示す。

【0021】

【表3】

M		Y					
		0.005	0.01	0.10	0.20	0.30	0.35
Mg	初期容量(25℃) (mAh)	20.7	20.4	19.9	19.7	19.0	15.5
	20サイクル目(25℃) 維持率(60℃)	92% 83%	96% 86%	98% 88%	98% 88%	97% 88%	95% 87%

【0022】

【表4】

M		Y					
		0.005	0.01	0.10	0.20	0.30	0.35
Ca	初期容量(25℃) (mAh)	20.7	20.3	19.8	19.3	19.0	15.1
	20サイクル目(25℃) 維持率(60℃)	92% 81%	96% 87%	98% 88%	98% 89%	97% 89%	94% 88%

【0023】

【表5】

M		Y					
		0.005	0.01	0.10	0.20	0.30	0.35
Sr	初期容量(25℃) (mAh)	20.6	20.2	19.6	19.1	18.8	15.0
	20サイクル目(25℃) 維持率(60℃)	91% 80%	96% 85%	98% 86%	97% 87%	96% 87%	95% 87%

【0024】

【表6】

M		Y					
		0.005	0.01	0.10	0.20	0.30	0.35
Ba	初期容量(25℃) (mAh)	20.6	20.7	19.8	19.8	18.4	15.9
	20サイクル目(25℃) 維持率(60℃)	92% 81%	96% 84%	97% 86%	97% 86%	96% 87%	94% 87%

【0025】表3～6に示すように、Niの置換元素としてMg, Ca, Sr, Baを用いた場合、 $0.01 \leq Y \leq 0.3$ の範囲で比較例3の LiNiO_2 と比べて、高温でのサイクル特性が改善される。 $Y < 0.01$ では置換量が少なく好ましい効果は得られず、また、 $Y > 0.3$ では置換量が多すぎるために初期容量の低下を招くことになる。比較例4では $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mg}_Y\text{O}_2$ 、すなわち、 LiCoO_2 のCoの一部をMgで置換した例について説明している。比較例4によれば、 LiCoO_2 のCoの一部をMgで置換しても好ましい効果は得られず、逆に特性が低下した。従って、特にニッケル酸化物において本発明による元素置換により大きな効果が得られることがわかる。

【0026】《実施例4》実施例2の化合物の高温での特性について説明する。合成した正極活物質、および評価に用いた電池は実施例2と同様である。実施例3と同条件で充放電試験をした結果を表7、8に示す。

【0027】

【表7】

M		Y				
		0.002	0.003	0.05	0.09	0.095
Al	初期容量(25℃) (mAh)	20.9 21.5	20.8 21.3	20.3 20.8	20.1 20.5	20.1 20.4
	20サイクル目(25℃) 維持率(60℃)	92% 83%	96% 85%	97% 88%	97% 88%	97% 87%

【0028】

【表8】

M		Y				
		0.002	0.003	0.05	0.09	0.095
Cr	初期容量(25℃) (mAh)	21.0 21.7	20.9 21.4	20.6 20.9	20.5 20.7	20.5 20.6
	20サイクル目(25℃) 維持率(60℃)	92% 81%	95% 85%	96% 87%	96% 87%	96% 87%

【0029】表7に示すように、Niの置換元素としてAlを $0.003 \leq Y < 0.1$ の範囲で用いることにより、比較例3の LiNiO_2 と比べて、高温でのサイクル特性が改善される。比較例9で示すように、 $Y \geq 0.1$ であると、常温でのサイクル特性は改善されるが、高温では LiNiO_2 と比べて大きな改善は得られない。従って、Alを単独で用いる場合には $Y < 0.1$ でなければならない。比較例5では、 $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{O}_2$ について説明している。比較例5によれば、 LiCoO_2 のCoの一部をAlで置換しても好ましい効果は得られず、逆に特性が低下している。従って、特にニッケル酸化物において本発明による置換により大きな効果が得られることがわかる。表8に示すように、Niの一部をCrを置換した場合もAlの場合と同様の結果が得られ、置換量 $0.003 \leq Y < 0.1$ の範囲で高温でのサイクル性が改善される。

【0030】《実施例5》ニッケルの一部を置換する元素にAl, B, Co, Mgから選ばれる2種以上の元素を用いた場合について説明する。Al源として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、B源として H_3BO_3 、Co源として Co_3O_4 、Mg源として $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ をそれぞれ用いた。これら

を LiNO_3 、および $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と混合し、酸素気流中において、 650°C で焼成した。原料の混合比は $\text{Li}/(\text{Ni} + (\text{Al}, \text{B}, \text{Co}, \text{Mgから選ばれる2種以上の元素の組合せ}))$ のモル比を1.05のリチウム過剰とし、Al, B, Co, Mgが目的の組成となるように混合した。焼成物のX線回折測定を行ったところ、JCPDSの9-0063に登録されたパターンと類似しており、その LiNiO_2 と同様の結晶構造であることが解った。また、面指数(104)で示されるピークに対する面指数(003)で示されるピークの強度比は、いずれも1.25以上であった。 LiNiO_2 と類似のピーク以外に不純物ピークは見られず、焼成物は表9に示す化合物になっていると考えられる。上記の化合物を用いて実施例1と同様の方法で電池を作製し、 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で電圧範囲 $3.0 \text{ V} \sim 4.3 \text{ V}$ の電圧規制として、充放電試験をした。 25°C および 60°C のそれぞれの温度における初期放電容量と20サイクル目の容量維持率を表9に示す。

【0031】

【表9】

	初期容量 (mAh)		20%容量 維持率(%)	
	25℃	60℃	25℃	60℃
$\text{LiNi}_{0.9}(\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{0.1}\text{O}_2$	19.7	20.1	98	93
$\text{LiNi}_{0.9}(\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5})_{0.1}\text{O}_2$	19.5	20.0	97	91
$\text{LiNi}_{0.9}(\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.1}\text{O}_2$	19.6	20.0	98	93
$\text{LiNi}_{0.9}(\text{B}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.1}\text{O}_2$	19.5	19.9	97	89
$\text{LiNi}_{0.9}(\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{0.1}\text{O}_2$	19.7	20.1	98	92
$\text{LiNi}_{0.9}(\text{B}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{0.1}\text{O}_2$	19.6	20.0	97	92
$\text{LiNi}_{0.9}(\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{Co}_{0.4})_{0.1}\text{O}_2$	19.6	20.0	98	90
$\text{LiNi}_{0.9}(\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{Mg}_{0.4})_{0.1}\text{O}_2$	19.6	20.0	98	92
$\text{LiNi}_{0.9}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mg}_{0.4})_{0.1}\text{O}_2$	19.7	20.1	98	93
$\text{LiNi}_{0.9}(\text{B}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mg}_{0.4})_{0.1}\text{O}_2$	19.6	20.0	98	91
$\text{LiNi}_{0.9}((\text{AlBCoMg})_{0.25})_{0.1}\text{O}_2$	19.5	19.9	97	90
$\text{LiNi}_{0.7}(\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{0.3}\text{O}_2$	19.2	19.6	97	89
$\text{LiNi}_{0.7}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mg}_{0.4})_{0.3}\text{O}_2$	19.3	19.6	97	88
$\text{LiNi}_{0.7}((\text{AlBCoMg})_{0.25})_{0.3}\text{O}_2$	19.2	19.5	96	87
$\text{LiNi}_{0.99}(\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{0.01}\text{O}_2$	20.7	21.3	96	88
$\text{LiNi}_{0.99}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mg}_{0.4})_{0.01}\text{O}_2$	20.8	21.4	96	87
$\text{LiNi}_{0.99}((\text{AlBCoMg})_{0.25})_{0.01}\text{O}_2$	20.6	21.3	95	86

【0032】表9に示すように、Niの置換元素として、Al、B、Co、およびMgから選ばれる2種以上を用いることにより、比較例3の LiNiO_2 と比較して高温でのサイクル特性が改善される。また、比較例6、7および実施例3、4の各元素を単一で用いた場合に比べて、より好ましい特性を得ることができる。また、後述の比較例8で示す表15との比較からも明かなように、Al、B、Co、Mgを組み合わせて用いる場合には、 $0.01 \leq Y \leq 0.3$ 、 $(a+b+c+d) \leq 1$ の範囲内であることが望ましい。 $Y < 0.01$ であると、元素置換の効果が小さく、 $Y > 0.3$ では置換量が多すぎるため特性の劣化を招くことになる。また、 $(a+b+c+d) > 1$ では結晶構造に乱れが生じ、特性劣化を招く。

【0033】《比較例1》 LiNiO_2 を活物質に用いた。原料には LiNO_3 と Ni(OH)_2 を用いた。両者の混合物を酸素気流中において、700℃で焼成した。原料の混合比はLi/Niのモル比を1.05のリチウム過剰とした。合成した化合物のX線回折測定を行ったところ、JCPDSの9-0063に登録された LiNiO_2

のパターンと一致した。また、面指数(104)で示されるピークに対する面指数(003)で示されるピークの強度比は1.3であった。このピーク強度比が1.20以下であると、 LiNiO_2 の層状の結晶構造に乱れがあり、リチウムイオンの拡散が妨げられるため、特性が低下する。本比較例の化合物は1.3と好ましい値である。次に、実施例1と同様の方法で電池を作製し、実施例1と同条件で充放電試験をした。その結果を表10に示す。

【0034】

【表10】

初期容量(mAh)	21.2
容量維持率 (1)	91%
容量維持率 (2)	87%

【0035】《比較例2》 LiNiO_2 のNiの一部を置換する元素としてAl、Crを用いた場合について説明する。Alを用いた場合は LiNO_3 、 Ni(OH)_2

13

H)₂、およびAl(NO₃)₃の混合物を酸素気流中において、700℃で焼成した。原料の混合比は、Li/(Al+Ni)のモル比を1.05のリチウム過剰とし、Al/(Al+Ni)のモル比が0.1、0.2、0.3、0.4、0.5となるようにした。同様に、Crを用いた場合には、Cr源としてCr(NO₃)₃を用いて活物質を合成した。合成した試料のX線回折測定を行ったところ、JCPDSの9-0063に登録された*

14

*LiNiO₂のパターンと類似しており、それと同様の結晶構造であることが解った。また、面指数(104)で示されるピークに対する面指数(003)で示されるピークの強度比は、いずれも1.25以上であった。次に、実施例1と同様の方法で電池を作製し、実施例1と同条件で充放電試験をした。その結果を表11に示す。

【0036】

【表11】

M		M/(Ni+M)モル比 (M:Al,Cr)				
		0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
Al	初期容量 (mAh)	20.1	19.8	19.5	15.3	12.8
	容量維持率 (1)	97%	97%	97%	96%	93%
	容量維持率 (2)	88%	86%	86%	85%	85%
Cr	初期容量 (mAh)	20.5	20.2	19.9	17.1	14.3
	容量維持率 (1)	96%	96%	94%	91%	86%
	容量維持率 (2)	87%	84%	83%	79%	73%

【0037】《比較例3》LiNiO₂を用いた場合について説明する。LiNO₃とNi(OH)₂の混合物を酸素気流中において、650℃で焼成した。混合比はLi/Niのモル比を1.05のリチウム過剰とした。合成したLiNiO₂のX線回折測定を行ったところ、JCPDSの9-0063に登録されたパターンと一致した。また、面指数(104)で示されるピークに対する面指数(003)で示されるピークの強度比は1.3であった。次に、実施例1と同様の方法で電池を作製し、実施例3と同条件で充放電試験をした。その結果を表12に示す。

【0038】

【表12】

初期容量(25℃) (mAh)	21.2
20%放電目(25℃) 維持率(60℃)	91%
	53%

【0039】《比較例4》LiCoO₂、およびLiCoO₂にMgを導入した化合物について説明する。LiCoO₂は、Li₂CO₃、およびCo₃O₄の混合物を大気中、900℃で焼成して合成した。原料の混合比はLi/Coのモル比を1.00とした。Mgを導入する場合は、Li₂CO₃、Co₃O₄、およびMg(NO₃)₂を原料に用いた。これらの混合比は、Li/(Mg+Co)のモル比が1.00、Mg/(Mg+Co)のモル比が0.1となるようにした。得られた焼成物のX線回折測定を行ったところ、いずれもJCPDSの16-0427に登録されたLiCoO₂のパターンと類似しており、それと同様の結晶構造であることが解った。Li

CoO₂と類似のピーク以外に不純物ピークは見られず、焼成物はLiCoO₂およびLiCo_{1-y}Mg_yO₂(Y=0.1)であると考えられる。次に、実施例1と同様の方法で電池を作製し、実施例3と同条件で充放電試験をした。その結果を後記表13に示す。

【0040】《比較例5》LiCoO₂にAlを導入した場合について説明する。Li₂CO₃、Co₃O₄、およびAl(NO₃)₃の混合物を大気中、900℃で焼成した。これらの原料の混合比は、Li/(Al+Co)のモル比を1.00、Al/(Al+Co)のモル比を0.05とした。得られた焼成物のX線回折測定を行ったところ、JCPDSの16-0427に登録されたLiCoO₂のパターンと類似しており、LiCoO₂と同様の結晶構造を有することが解った。LiCoO₂と類似のピーク以外に不純物ピークは見られず、焼成物はLiCo_{1-y}Al_yO₂(Y=0.05)であると考えられる。次に、実施例1と同様の方法で電池を作製し、実施例3と同条件で充放電試験を行った。その結果を表13に示す。

【0041】

【表13】

M (Y)	Mg (0.1)	Al (0.05)	LiCoO ₂
初期容量(25℃) (mAh)	16.1	16.2	16.5
	16.3	16.4	16.8
20%放電目(25℃) 維持率(60℃)	98%	98%	98%
	73%	75%	90%

【0042】《比較例6》LiNiO₂のNiの一部をBで置換した場合について説明する。LiNO₃、Ni

(OH)₂、およびH₃BO₃の混合物を酸素気流中において、650℃で焼成した。原料の混合比は、Li/(B+Ni)のモル比を1.05のリチウム過剰とし、B/(B+Ni)のモル比を0.05とした。焼成物のX線回折測定を行ったところ、JCPDSの9-0063に登録されたLiNiO₂のパターンと類似しており、LiNiO₂と同様の結晶構造を有することが解った。LiNiO₂と類似のピーク以外に不純物ピークは見られず、焼成物はLiNi_{1-y}B_yO₂ (Y=0.05) であると考えられる。次に、実施例1と同様の方法で電池を作製し、実施例3と同条件で充放電試験を行った。その結果を後記表14に示す。

【0043】〈比較例7〉LiNiO₂のNiの一部をCoで置換した場合について説明する。LiNO₃、Ni(OH)₂、およびCo₃O₄の混合物を酸素気流中において、650℃で焼成した。原料の混合比は、Li/(Co+Ni)のモル比を1.05のリチウム過剰とし、Co/(Co+Ni)のモル比を0.10とした。得られた焼成物のX線回折測定を行ったところ、JCPDSの9-0063に登録されたパターンと類似しており、LiNiO₂と同様の結晶構造であることが解った。LiNiO₂と類似のピーク以外に不純物ピークは見られず、焼成物はLiNi_{1-y}Co_yO₂ (Y=0.10) であると考えられる。次に、実施例1と同様の方法で電池を作製し、実施例3と同条件で充放電試験を行った。その結果を表14に示す。

【0044】

【表14】

*

	初期容量 (mAh)		20%容量 維持率(%)	
	25℃	60℃	25℃	60℃
LiNi _{0.9} (Al _{0.6} Mg _{0.6}) _{0.1} O ₂	14.2	14.6	91	81
LiNi _{0.9} (Al _{0.3} B _{0.1} Co _{0.3} Mg _{0.4}) _{0.1} O ₂	14.7	15.0	91	86
LiNi _{0.9} ((AlBCoMg) _{0.3}) _{0.1} O ₂	14.6	15.1	92	86
LiNi _{0.6} (Al _{0.5} Mg _{0.5}) _{0.4} O ₂	15.1	15.5	95	79
LiNi _{0.6} (Al _{0.3} Co _{0.3} Mg _{0.4}) _{0.4} O ₂	15.2	15.4	95	78
LiNi _{0.6} ((AlBCoMg) _{0.25}) _{0.4} O ₂	15.1	15.3	94	77
LiNi _{0.995} (Al _{0.5} Mg _{0.5}) _{0.005} O ₂	21.1	21.7	93	55
LiNi _{0.995} (Al _{0.3} Co _{0.3} Mg _{0.4}) _{0.005} O ₂	21.1	21.7	93	54
LiNi _{0.995} ((AlBCoMg) _{0.25}) _{0.005} O ₂	21.1	21.6	92	54

【0047】〈比較例9〉LiNiO₂のNiの一部をAlで置換した場合について説明する。LiNO₃、Ni(OH)₂、およびAl(NO₃)₃の混合物を酸素気流中、650℃で焼成した。原料の混合比は、Li/

50

*

M (Y)	B (0.05)	C (0.1)
初期容量(25℃) (mAh)	20.2 20.7	20.3 20.7
20%容量 維持率(25℃) (60℃)	97% 78%	98% 81%

【0045】〈比較例8〉LiNiO₂におけるNiをAl、B、Co、Mgから選ばれる2種以上の元素で置換した場合について説明する。Al源としてAl(NO₃)₃、B源としてH₃BO₃、Co源としてCo₃O₄、Mg源としてMg(NO₃)₂をそれぞれ用いた。これらをLiNO₃、およびNi(OH)₂と混合し、酸素気流中、650℃で焼成した。原料の混合比はLi/(Ni+(Al、B、Co、Mgから選ばれる2種以上の元素の組合せ))のモル比を1.05のリチウム過剰とし、Al、B、Co、Mgが目的の組成となるようにした。得られた焼成物のX線回折測定を行ったところ、JCPDSの9-0063に登録されたパターンと類似しており、LiNiO₂と同様の結晶構造であることが解った。また、面指数(104)で示されるピークに対する面指数(003)で示されるピークの強度比は、いずれも1.25以上であった。LiNiO₂と類似のピーク以外に不純物ピークは見られず、焼成物は表15に示す化合物であると考えられる。次に、実施例1と同様の方法で電池を作製し、実施例3と同条件で充放電試験を行った。その結果を表15に示す。

【0046】

【表15】

(Al+Ni)のモル比を1.05のリチウム過剰とし、Al/(Al+Ni)のモル比が0.1、0.2、0.3、0.4、0.5となるようにした。得られた焼成物のX線回折測定を行ったところ、JCPDSの9-

17

18

0063に登録されたパターンと類似しており、 LiNiO_2 と同様の結晶構造であることが解った。また、面指数(104)で示されるピークに対する面指数(003)で示されるピークの強度比は、いずれも1.25以上であった。 LiNiO_2 と類似のピーク以外に不純物ピークは見られず、焼成物は $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ (Y^*

$^*=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)であると考えられる。次に、実施例1と同様の方法で電池を作製し、実施例3と同条件で充放電試験を行った。その結果を表16に示す。

【0048】

【表16】

M		Y				
		0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
Al	初期容量(25℃) (mAh)	20.1 20.3	19.8 20.2	19.5 19.9	15.3 15.6	12.8 13.0
	20サイクル目(25℃) 維持率(60℃)	97% 75%	97% 61%	97% 57%	96% 57%	93% 56%

【0049】以上の実施例では、活物質を合成するための原料リチウム塩として LiNO_3 、ニッケル塩として Ni(OH)_2 をそれぞれ用いたが、リチウム塩としては水酸化リチウム、炭酸リチウムや酸化リチウム、ニッケル塩としては炭酸ニッケル、硝酸ニッケルや酸化ニッケルなどをそれぞれを用いても同様の結果が得られる。また、置換元素Mg, Ca, Ba, Sr, Al, Cr, B, Coの原料として、上記実施例で用いた化合物以外でも、硝酸塩、炭酸塩や酸化物などを用いても同様の結果が得られる。電池構成に用いた材料についても、負極については実施例では金属リチウムを用いたが、炭素材料や黒鉛類縁化合物、アルミニウム、アルミニウム合金その他充放電によりリチウムを可逆的に吸蔵・放出することのできる材料を用いても同様の効果が得られる。また、電解液についても実施例では溶媒としてプロピレンカーボネート、溶質に過塩素酸リチウムを用いたが、溶媒にエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、ジメチルスルホキシド等この種のリチウム電池に用いることのできる溶媒を、溶質には六フッ化リン酸リチウム、4フッ化ホウ酸リチウム、ト

リフルオロメタンスルホン酸リチウム等のリチウム塩を用いても同様に効果が得られる。さらに、電池の形態についてもコイン型に限らず、円筒型、角型の電池においても同様に効果が得られる。

【0050】

【発明の効果】以上の実施例の説明からも明らかなように、本発明によれば、低コストで高エネルギー密度を有し、なおかつ高率充放電特性や高温作動時の特性の優れた非水電解質リチウム二次電池を得ることができる。

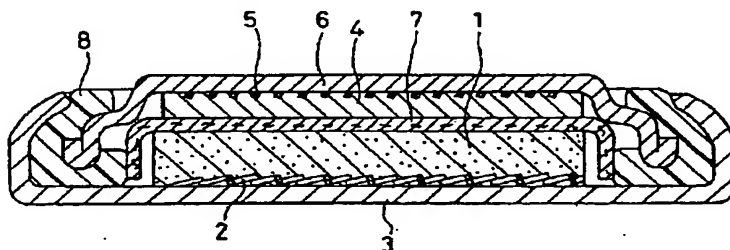
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における電池の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 正極集電体
- 3 ケース
- 4 負極
- 5 負極集電体
- 6 封口板
- 7 セパレータ
- 8 ガスケット

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 修二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内